



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08G 65/32, C08L 71/02	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/13928 (43) 国際公開日 1991年9月19日 (19.09.1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00326 (22) 国際出願日 1991年3月11日 (11.03.91) (30) 優先権データ 特願平2/58856 1990年3月9日 (09.03.90) JP (71) 出願人 (米国の除外を除くすべての指定国について) 罐澤化学工業株式会社 (KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国の除外を除く) 藤田雅幸 (FUJITA, Masayuki) [JP/JP] 本間道英 (HONMA, Michihide) [JP/JP] 〒676 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2番63号 Hyogo, (JP) 若林 雲 (WAKABAYASHI, Hiroshi) [JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市臨水区舞子台2丁目8番B-102 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁護士 高田理子, 外 (TSUTADA, Akiko et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区瓦町1丁目7番1号 常百生会大阪瓦町ビル8階 Osaka, (JP)	(81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 派付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : (54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称 硬化性組成物

(57) Abstract

A curable composition which gives a cured article drastically improved in restorability, comprising an oxypropylene polymer having at least one group containing a silicon atom having a hydroxyl or hydrolyzable group bonded thereto, an Mw/Mn of 1.6 or less, and a number-average molecular weight of 6,000 or above, a salt of an organotin (II) carboxylic acid, and an organic amine compound.

(57) 要約

この発明は、硬化物の還元性が画期的に改良された硬化性組成物を提供する。この組成物は、(A) 水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w/M_n が1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、(B) 2価のスズ有機カルボン酸塩、及び(C) 有機アミン化合物を含有してなる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CO コロンビア

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GI ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ

ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD トニ
TG トーゴ
TH タイ

明 細 書

硬化性組成物

〔技術分野〕

本発明は、反応性ケイ素基を含有するオキシプロピレン重合体、２価のスズ有機カルボン酸塩、及び有機アミン化合物を含有する新規な硬化性組成物に関する。

〔背景技術〕

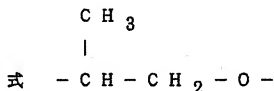
反応性ケイ素基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成し得る基）を有するオキシプロピレン重合体は、液状の重合体になり得るもので、湿分等により室温で硬化してゴム状硬化物を生じる。このため、この重合体は建築物の弾性シーラント等に用いられている。この重合体の使用に際しては、硬化物の復元性を改善するために、２価のスズ有機カルボン酸塩及び有機アミン化合物を硬化触媒として使用し、これらとの組成物として用いられることがある（特開昭５５－９６６９号）。ここでいう復元性とは、硬化物の試験片を例えば２０％圧縮し、この状態で４０℃の雰囲気中２４時間放置し、その後に圧縮を解除した場合の２４時間後の復元率をいう。復元性は大きいことが必要である。

本発明者らは、さらに復元性のすぐれた反応性ケイ素基

を有するオキシプロピレン重合体を含有する硬化性組成物の検討の結果、オキシプロピレン重合体として分子量分布の狭いものを用いると、さらに復元性が改善されることを見出し本発明に至った。

[発 明 の 開 示]

本発明の硬化性組成物は、
(A) 重合主鎖が



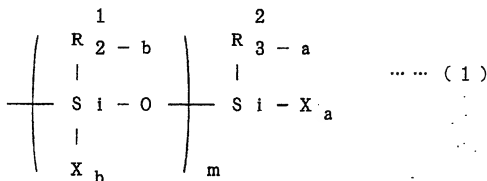
で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基（反応性ケイ素基）を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w/M_n （重量平均分子量／数平均分子量）が1.6以下で数平均分子量（ M_n ）が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、

(B) 2価のスズ有機カルボン酸塩、及び
(C) 有機アミン化合物
を含有してなる。

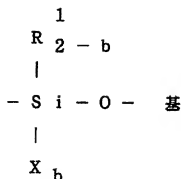
[発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態]

本発明に使用される(A)成分のオキシプロピレン重合

体に含有されている反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば、下記一般式(1)で表わされる基が挙げられる。



[式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基であり、3 個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は 0、1、2 または 3 を、 b は 0、1 または 2 をそれぞれ示す。また、 m 個の



における b は異なってもよい。 m は $0 \sim 19$ の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。]

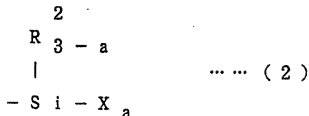
上記 X で示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からメトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

反応性ケイ素基中に、ケイ素原子は1個あってもよく、2個以上あってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20個程度

あってもよい。

なお、下記一般式(2)で表わされる反応性ケイ素基が、入手容易の点からは好ましい。



(式中、 R^2 、 X 、 a は前記と同じ。)

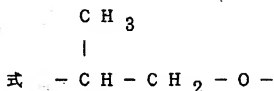
また、上記一般式(1)における R^1 および R^2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R' がメチル基やフェニル基などである $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R' としてはメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1~5個存在するのがよい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれるオキシプロピレン重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで低弾性率を示すゴム状

硬化物が得られやすくなる。

本発明に使用される（Ａ）成分における重合主鎖を構成するオキシプロピレン重合体は、



で示される繰り返し単位を含有するものである。このオキシプロピレン重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、上式に表わされる単量体単位が重合体中に５０重量％以上、好ましくは８０重量％以上存在することが好ましい。

このオキシプロピレン重合体の数平均分子量（ M_n ）としては、６，０００以上のものが有効に使用されうるが、好ましくは６，０００～３０，０００の数平均分子量を有するものがよい。さらに、このオキシプロピレン重合体においては、重量平均分子量と数平均分子量との比（ M_w/M_n ）が１．６以下であり、極めて分子量分布が狭い（単分散性が大きい）。 M_w/M_n の値は好ましくは１．５以下であり、さらに好ましくは１．４以下である。分子量分布は、各種の方法で測定可能であるが、通常はゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）法での測定が一般的である。このように数平均分子量が大きいにもかかわらず分子量分布が狭いので、本発明の組成物は、硬化前においては粘度が低く取扱いが容易であり、硬化後においては良好なゴム状弾

性挙動を示す。

本発明の(A)成分となる反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体は、官能基を有するオキシプロピレン重合体に反応性ケイ素基を導入することによって得るのが好ましい。

高分子量で分子量分布が狭く官能基を有するオキシプロピレン重合体は、オキシプロピレンの通常の重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)やこの重合体を原料とした鎖延長反応方法によって得ることはきわめて困難であるが、特殊な重合法である特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号等に記載された方法により得ることができる。なお、反応性ケイ素基を導入すると分子量分布は導入前の重合体に比較し広がる傾向にあるので、導入前の重合体の分子量分布はできるだけ狭いことが好ましい。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行なえばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

- (1) 末端に水酸基等の官能基を有するオキシプロピレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。
- (2) 末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基(以下、Y官能基という)を有するオキシプロピレン重合体に、このY官能基に対して反応性を示す

官能基（以下、Y' 官能基という）及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

このY' 官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

以上の方法のなかで、（１）の方法、又は（２）のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が、好ましい。

本発明の（Ｂ）成分である２価のスズ有機カルボン酸塩としては、オクチル酸スズ（II）、ナフテン酸スズ（II）、

ステアリン酸スズ(II)などが例示される。

この2価のスズ有機カルボン酸塩の使用量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部(重量部、以下同様)に対して0.001~10部程度が好ましい。

本発明の(C)成分である有機アミン化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリンなどが例示される。

この有機アミン化合物の使用量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対して0.001~10部程度が好ましい。

これら(B)成分の2価のスズ有機カルボン酸塩及び(C)成分の有機アミン化合物は、それぞれ、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、充填剤、可塑剤などを加えて使用してもよい。

充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、

焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスパルーン、などの如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が例示される。

これら充填剤で強度の高い硬化性組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し、1～100部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化性組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスパルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し5～200部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

本発明の硬化性組成物においては、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。この可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエス

テルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル、ジー（２－エチルヘキシル）４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカルボキシレート（ＥＰＳ）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレートなどの如きエポキシ可塑剤類；２塩基酸と２価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ－ α －メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独又は２種類以上の混合物の形で任意に使用できる。可塑剤量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体１００部に対し、０～１００部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。これらのうち、ＥＰＳ等のエポキシ可塑剤あるいはこれと他の可塑剤との混合物を用いると、復元性により効果を与える。

本発明の硬化性組成物の調製法にはとくに限定はなく、たとえば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。また、これら成分を適当に組合わせることにより、１液型や２液型の配合物をつくり

使用することもできる。

本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、他の硬化触媒、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

本発明をより一層明らかにするために、以下に実施例を掲げる。

合成例 1

1. 5リットル耐圧ガラス製反応容器に分子量15,000のポリオキシプロピレントリオール ($M_w/M_n = 1.38$ 、粘度89ポイズ) 401 g (0.081当量) を仕込み、窒素雰囲気下にした。

137℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液19.1 g (0.099当量) を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル9.0 g (0.118当量) を滴下、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液5.6 g (0.029当量) と塩化アリル2.7 g (0.035当量) を用いてアリル化をおこなった。

この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると311 gの黄色

透明なポリマーが得られた（粘度 68 ポイズ）。

このポリマー 270 g（0.065 当量）を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気下にした。塩化白金酸の触媒溶液（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25 g をイソプロピルアルコール 500 g に溶かした溶液）0.075 ml を添加後、30 分攪拌した。ジメトキシメチルシラン 6.24 g（0.059 当量）を滴下漏斗より加え、90℃で 4 時間反応させた後、脱揮すると 260 g の黄色透明なポリマーが得られた。

合成例 2

攪拌機付きフラスコに数平均分子量 15,000 のポリオキシプロピレントリオール（ $M_w/M_n = 1.38$ 、粘度 89 ポイズ）220 g（0.0447 当量）とジラウリン酸ジブチルスズ 0.02 g を仕込み、窒素雰囲気下で γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン 8.45 g（0.0447 当量）を室温で滴下した。滴下終了後、75℃で 1.5 時間反応させた。IR スペクトルを測定し、 2280 cm^{-1} 付近の NCO 吸収の消失と 1730 cm^{-1} 付近の C=O 吸収の生成を確認した後、反応を終了させた。213 g の無色透明のポリマーが得られた。

比較合成例 1

数平均分子量が 3,000 のポリオキシプロピレングリコール 420 g と数平均分子量が 3,000 のポリオキシプロピレントリオール 80 g とを、窒素置換された耐圧ガラス製反応容器に仕込んだ。水酸化ナトリウム 40 g を加え、60℃で 13 時間反応させた後、プロモクロルメタン 19 g を 60℃で 10 時間反応させた。（得られたポリマ

一の M_w / M_n は 2.1 であり、粘度は 385 ポイズであった。)

続いて、塩化アリル 15 g を加え 36 時間反応をおこなった。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去した。

内容物をビーカーにとり出しヘキサンに溶かした。ケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去した。

このポリマー 500 g を窒素置換された反応容器に仕込み、塩化白金酸の触媒溶液 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 25 g をイソプロピルアルコール 500 g に溶かした溶液) 0.03 g を添加した後、ジメトキシメチルシラン 12 g を加えて 80 °C で 4 時間反応させた。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去すると淡黄色透明なポリマーが 550 g 得られた。

合成例 1、2 および比較合成例 1 で得られたポリマーの粘度を B 型粘度計 (BM タイプローター No. 4、12 rpm) を用いて、23 °C で測定した。また、各ポリマーの数平均分子量 (M_n) と分子量分布 (M_w / M_n) を GPC により分析した。GPC は、ポリスチレンゲル (東ソー株式会社製) を充填したカラムに留出溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、オープン温度 40 °C で分析した。その結果を表 - 1 に示す。

表 - 1

重 合 体	粘 度 (ポイズ)	数平均分子量 (M _n)	分子量分布 (M _w / M _n)
合成例 1	8 8	1.8×10^4	1. 5
合成例 2	1 5 0	1.7×10^4	1. 4
比較合成 例 1	3 8 0	1.8×10^4	2. 3

実施例 1 および 比較例 1

合成例 1 あるいは比較合成例 1 で得られたポリマー 10 部に対して、膠質炭酸カルシウム（白石工業株式会社製、商品名「白艶華 CCR」）155 部、ジオクチルフタレート 45 部、エポキシ系可塑剤（新日本理化学株式会社製、サンソサイザー E-PS）20 部、老化防止剤 5 部、二酸化チタン（石原産業株式会社製、商品名「R-820」）5 部を加え、三本ペイントロールでよく混練した後、硬化触媒としてオクチル酸スズ 3 部、ラウリルアミン 0.5 部を加え、均一に混練した。得られた組成物のうち、実施例 1 の組成物（合成例 1 のポリマーを用いたもの）は、比較例 1 の組成物（比較合成例 1 のポリマーを用いたもの）と比べて粘度が低く取扱いが容易であった。

これらの組成物を用いて、被着体としてアルミ板を、プライマーとしてNo. 40（横浜ゴム株式会社製）を用いて、J I S A 5 7 5 8 に則してH型試験片を作製した。23℃で4日間、50℃で1日間養生した後、23℃で1日間30%圧縮を行なった。圧縮解除1日後、マイクロメーターにてH型の厚みを計寸し、次式により圧縮復元率を計算した。

$$\text{圧縮復元率 (\%)} = \frac{(b - G) - 9.6}{(a - G) - 9.6} \times 100$$

b ; 圧縮後の厚み

a ; 圧縮前の厚み (≒ 12.0 ~ 12.5 mm)

G ; 被着体の厚み (2枚分)

結果を表-2に示す。

表 - 2

	用いた重合体	復元率 (%)
実施例 1	合成例 1	1.6
比較例 1	比較合成例 1	1.0

実施例 2

合成例 1 で得られたポリマーにかえて合成例 2 で得られたポリマーを用い、実施例 1 と同様に復元率を求めたところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

〔産業上の利用可能性〕

本発明の組成物は、(A) 成分として分子量分布の広い重合体を用いた組成物に比較して、硬化物の復元率がすぐれたものになる。

なお、本発明の硬化性組成物において (A) 成分として使用される反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、数平均分子量が大きいにもかかわらず分子量分布が狭い。従って、本発明の組成物は、硬化前においては、同一分子量で分子量分布の広い従来の反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体を含む組成物と比べて粘度が低く取扱いが容易である。

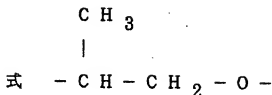
このように硬化前の粘度が低いので、作業性が良いだけでなく、多量の充填剤を配合できて優れた室温硬化性組成物を得ることができる。

本発明の硬化性組成物は弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用で

ある。

請 求 の 範 囲

1. (A) 重合主鎖が



で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w/M_n が1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、

(B) 2価のスズ有機カルボン酸塩、及び

(C) 有機アミン化合物

を含有する硬化性組成物。

2. (A) 成分の重合体の M_w/M_n が1.5以下である請求項1記載の硬化性組成物。

3. (A) 成分の重合体の数平均分子量が6,000~30,000である請求項1又は2記載の硬化性組成物。

4. (A) 成分の重合体においてケイ素原子含有基が分子鎖末端に存在する請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00326

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *						
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC						
Int. Cl. ⁵ C08G65/32, C08L71/02						
II. FIELDS SEARCHED						
Minimum Documentation Searched *						
Classification System	Classification Symbols					
IPC	C08G65/02-65/32, C08L71/02					
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *						
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 50%; text-align: right;">1926 - 1991</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="text-align: right;">1971 - 1991</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1991
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991					
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1991					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *						
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³				
A	JP, A, 61-141761 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), June 28, 1986 (28. 06. 86), Lines 3 to 14, lower left column, page 1, line 4, upper right column to line 5, lower left column, page 3, line 19, upper left column to line 10, lower left column, page 4 & EP, A1, 184829 & US, A, 4837401	1-4				
A	JP, B2, 61-18582 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), May 13, 1986 (13. 05. 86), Lines 1 to 20, lower left column, lines 2 to 13, left column, page 5 (Family: none)	1-4				
A	JP, A, 61-197631 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), September 1, 1986 (01. 09. 86), Line 5, lower left column to line 9, lower right column, page 1, line 9 to 17, lower left column, page 4	1-4				
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁴</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>						
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report				
April 18, 1991 (18. 04. 91)		May 13, 1991 (13. 05. 91)				
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer				
Japanese Patent Office						

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	& EP, A1, 195951 & US, A, 4654417 & DE, B2, 3676326 JP, A, 61-215623 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), September 25, 1986 (25. 09. 86), Line 5, lower left column to line 5, lower right column, page 1, line 20, lower right column, page 5 to line 9, upper right column, page 6 & EP, A1, 196569 & US, A, 4774356 & DE, B2, 3668633	1-4
---	--	-----

☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁸ C08G65/32, C08L71/02		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C08G65/02-65/32, C08L71/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1991年		
日本国公衆実用新案公報 1971-1991年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-141761 (鐘淵化学工業株式会社), 28. 6月. 1986 (28. 06. 86), 第1頁左下欄第 3行-第14行, 第3頁右上欄第4行-左下欄第5行, 第4頁左上欄第19行-左下欄第10行&EP, A1, 184829&US, A, 4837401	1-4
A	JP, B2, 61-18582 (鐘淵化学工業株式会社), 13. 5月. 1986 (13. 05. 86), 第1頁左下欄第 1行-第20行, 第5頁左欄第2行-第13行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, A, 61-197631 (鐘淵化学工業株式会社), 1 9月. 1986 (01. 09. 86), 第1頁左下欄第5 行-右下欄第9行, 第4頁左下欄第9行-第17行 &EP, A1, 195951&US, A, 4654417 &DE, B2, 3676326	1-4
※引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「B」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	18. 04. 91	国際調査報告の発送日 13 MAY 1991
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 小 林 均	4 J 8 0 1 6

第2ページから続く情報

A

JP, A, 61-215623 (鐘淵化学工業株式会社),
25. 9月. 1986 (25. 09 86), 第1頁左下欄第
5行—右下欄第5行, 第5頁右下欄第20行—第6頁
左上欄第9行&EP, A1, 196569&US, A,
4774356&DE, B2, 3668633

1-4

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。
追加手数料異議の申立てに関する注意
☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。